

Japanese Patent No. 2986796

Japanese Application Laid-Open (JP-A) No. 2-46403

Assignee: TOSHIBA CORP

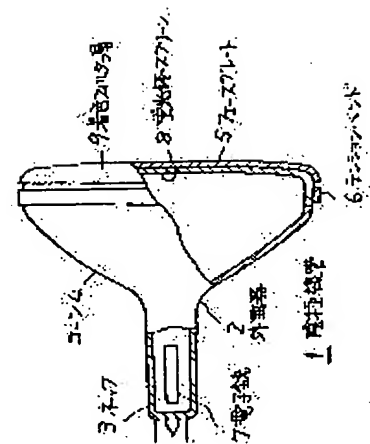
TITLE: COLOR FILTER AND CATHODE RAY TUBE

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a color filter capable of selecting an optional hue and having high light fastness by incorporating at least one kind of metal compds. of Ni and/or Co into the color filter.

CONSTITUTION: A cathode ray tube 1 is surrounded by an airtight glass surrounding 2 having an evacuated inside space, and the surrounding 2 is provided with a neck 3 and a cone 4 connecting thereto, also a face plate 5 sealed with the frit glass to the cone 4.

A metallic tension band 6 is wound around the external periphery of a side wall of the face plate 5 for the purpose of prevention against explosion. An electron gun 7 emitting electron beams is disposed to the neck 3. Striped phosphor layers emitting red, green, and blue light by being excited by the electron beams from the electron gun 7 and a phosphor screen 8 comprising a striped black layer for absorbing light arranged between each phosphor layer, are disposed to the inside surface of the face plate 5. Thus, a color filter capable of selecting optional hue and having high light fastness to be formed on an easily formable inorganic base plate, and a cathode ray tube are obtd.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第 2 9 8 6 7 9 6 号

(45) 発行日 平成 1 1 年 ( 1 9 9 9 ) 1 2 月 6 日

(24) 登録日 平成 1 1 年 ( 1 9 9 9 ) 1 0 月 1 日

(51) Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

F I

G02B 5/22

G02B 5/22

H01J 29/89

H01J 29/89

請求項の数 2 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願昭 6 3 - 1 9 6 0 9 1

(22) 出願日 昭和 6 3 年 ( 1 9 8 8 ) 8 月 8 日

(65) 公開番号 特開平 2 - 4 6 4 0 3

(43) 公開日 平成 2 年 ( 1 9 9 0 ) 2 月 1 5 日

審査請求日 平成 7 年 ( 1 9 9 5 ) 8 月 8 日

(73) 特許権者 9 9 9 9 9 9 9 9

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町 7 2 番地

(72) 発明者 伊藤 武夫

埼玉県深谷市幡羅町 1 - 9 - 2 株式会

社東芝深谷ブラウン管工場内

(72) 発明者 松田 秀三

埼玉県深谷市幡羅町 1 - 9 - 2 株式会

社東芝深谷ブラウン管工場内

(74) 代理人 弁理士 外川 英明 (外 1 名)

審査官 峰 祐治

(56) 参考文献 特開 昭 6 1 - 6 1 5 0 ( J P , A )

特開 昭 5 8 - 4 9 6 4 1 ( J P , A )

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 着色フィルター及び陰極線管

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】可視光に吸収をもつ有機化合物を少なくとも 1 種類以上含有し、 $\text{SiO}_2$  を主成分とする無機質基板上に少なくともケイ酸テトラエチルを含む溶液を塗布して形成されるガラス質の着色フィルターにおいて、前記着色フィルターは、アルコール可溶の  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$  の金属化合物のうち少なくとも 1 種類以上を含有することを特徴とする着色フィルター。

【請求項 2】内面に蛍光体スクリーンを備えたフェースプレートの外表面に請求項 1 記載の着色フィルターを備えたことを特徴とする陰極線管。

【発明の詳細な説明】

【発明の目的】

【産業上の利用分野】

本発明は、無機質基板上に形成される着色フィルター

2

及び陰極線管に関する。

(従来技術)

無機質基板上に形成された着色フィルターとしては、例えば無機質基板がガラスの場合には、金属イオンをガラスに拡散させることにより得られる着色層や、印刷による着色フィルター等が知られている。

しかしながら前者の場合、金属イオンによる着色のため、任意に色相を選択できず、又、後者の場合、無機質基板の表面に印刷を行なうこと自体が困難である。

さらに、特公昭 58-17134 号公報には、無機質基板上にアルミニウムを蒸着し、このアルミニウム層を酸化し、できた酸化アルミニウム層を着色し、着色層を得る方法が開示されている。しかし、この方法はアルミニウム層を蒸着しなければならず、基材が大きい場合、設備が高価となる。

3

又、酸化アルミニウムは屈折率が高いため、ガラス等に形成した場合、表面反射が大きくなり、透明性が劣化する等の欠点がある。又、酸化アルミニウム層を着色する場合に塗料を使用した場合、耐光性等にも問題がある。

(発明が解決しようとする課題)

以上述べた様に、無機質基材の表面に形成される着色フィルターは、金属イオンを利用する場合は、任意の色相を選択できず、又塗料を用いる場合は耐光性等に問題がある。又、その形成工程は、複雑であった。

本発明はこれらの問題点を解決するためのものであり、任意の色相を選択でき、耐光性に優れ、且つ形成が容易な無機質基材上に形成される着色フィルター及び陰極線管を提供するものである。

[発明の構成]

(課題を解決するための手段)

本発明は、可視光に吸収をもつ有機化合物を少なくとも1種類以上含有し、 $\text{SiO}_2$ を主成分とする無機質基材上に形成されるガラス質の着色フィルターにおいて、前記着色フィルターに、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ の金属化合物のうち少なくとも1種類以上を含有することにより任意の色相を選択でき、耐光性に優れた着色フィルターを得ることが可能となる。又、上記着色フィルターを陰極線管のフェースプレート外表面に形成することにより、耐光性に優れ色相

4

を任意に選択できる陰極線管を得ることができる。

(作 用)

無機質基板を着色する場合、任意の色相を選択するためには、金属イオン等を用いた方法は不適當である。染料は金属イオンに比べて、非常に多くの種類があるため、選択幅はほとんど任意である。そのため、無機質基板にアルミニウムを蒸着し、その後、このアルミニウム膜を酸化し、酸化アルミニウム層を形成した後、染料等で染色し、無孔化処理を行なう方法が開示されている。

10 この様な方法は、工程が複雑であるためバインダーと染料の混合を塗布する等の方法が考えられていた。

しかし、染料を使用した場合、一般に耐候性特に耐光性が問題となり、太陽光等に長時間さらされる事により退色する問題があった。発明者等は、無機質基材上に染料を封入したガラス質膜を形成したが、やはり、耐光性に問題があった。

そこで、種々の添加物をガラス質膜中に染料とともに封入し、染料の耐色を測定し表1の結果を得た。添加物としては、市販の紫外線吸収剤、酸化防止剤及び金属化合物を検討した。又、この時の染料は、ローダミンB  
20 (関東化学(株))を使用し、光源にはメタルハライドランプを用い $100\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を4時間照射し、染料のメイン吸収ピークの吸収の残存率を比較した。吸収残存率(D)は以下の式で得られる。

$$D = \frac{(1 - T_4)}{(1 - T_0)} \times 100 (\%)$$

$T_0$  : 初期メインピーク透過率

$T_4$  : 4時間後メインピーク透過率

表 1

添 加 物	吸 収 残 存 率 (100 mW/cm <sup>2</sup> × 4 時間)
無	9 %
チヌビン P	1 1 %
チヌビン 144	9 %
チヌビン 320	1 2 %
チヌビン 328	1 1 %
イルガノックス 565	1 2 %
イルガノックス 1010	1 0 %
Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9 H <sub>2</sub> O	8 %
Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · n H <sub>2</sub> O ( n = 4 ~ 6 )	1 2 %
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9 H <sub>2</sub> O	5 %
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 9 H <sub>2</sub> O	7 5 %
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	8 2 %
Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1 6 %
AgNO <sub>3</sub>	1 4 %
SnCl <sub>4</sub> · n H <sub>2</sub> O	1 0 %
CeCl <sub>3</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	3 %

表 1 から、紫外線吸収剤、及び酸化防止剤はほとんど効果が無く、金属化合物の中で Ni, Co がとびぬけた効果を示した。

そのため、Ni, Co の化合物で、種々のものを検討したが、同様に効果が有った。この様に Ni と Co のみが、とびぬけた効果を示す理由は明らかでないが、プラスチックや樹脂等に効果が有る酸化防止剤や紫外線吸収剤が、この場合には、ほとんど効果を示さない事からガラス質膜中に染料等の有機化合物が封入されている場合の特異的な現象と思われる。又、他の染料として、種々検討したが同様の効果が得られた。

(実施例)

以下、実施例により本発明を説明する。

(実施例 1)

ケイ酸テトラエチル	2 ω t %
塩 酸	1 ω t %
水	6 ω t %
ローダミン B	0.2 ω t %
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0.005 ω t % ~ 3 ω t %
イソプロピルアルコール	残 部

上記組成の液を引き上げ法によりガラス板に塗布し、100℃で10分間乾燥し、赤色フィルターを形成した。

耐光性を確認したところ、100mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を4時間照射した後の染料の吸収ピークの残存率は第1図に示す様になった。

この図から、Ni化合物の添加量は染料等の有機化合物に対して0.005~10(重量比)倍が良いことがわかった。

又、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>OをNiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>Oに変えて同様に検討したところ、第1図と同様の結論を得た。さらにNiの有機化金属化合物(ニッケル-ジブチルジチオカーバメート)等でも同様に良好な結合を得られた。

(実施例 2)

Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	0.15 ω t %
Zr(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	0.13 ω t %
塩 酸	1 ω t %
水	6 ω t %
ローダミン B	0.2 ω t %
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0.4 ω t %
イソプロピルアルコール	残 部

上記組成の液を引き上げ法によりガラス板に塗布、100℃で10分間乾燥し、赤色フィルターを形成した。耐光性を確認したところ染料の吸収ピークの吸収残存率は第2図の様になった。この様に染料等を封入するガラス質

7

成分が $\text{SiO}_2$ と $\text{ZrO}_2$ によって形成されると、さらに耐光性が良好となる事がわかった。

$\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 比が大きくなる程、耐光性の改善率も大きくなるが、 $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2 = 1$ を越えるあたりでほぼ飽和状態となる。又、ガラス質成分に $\text{ZrO}_2$ の含有量が多くなると、表面反射が増加する為なるべく $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 比を小さくした方が良い。したがって、 $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 比は0以上1以下の範囲である事が望ましい。

(実施例 3)

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	0.15 wt %
塩 酸	1 wt %
水	6 wt %
ローダミン B	0.2 wt %
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.2 wt %
イソプロピルアルコール	残 部

上記組成の液を引き上げ法によりガラス板に塗布、10℃で10分間乾燥し、赤色フィルターを形成した。100mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を4時間照射した後の染料の吸収ピークの残存率は、75%と良好であった。

(実施例 4)

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	0.15 wt %
塩 酸	1 wt %
水	6 wt %
カヤセットブルー K-FL (日本化薬株式会社製)	0.2 wt %
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.2 wt %
イソプロピルアルコール	残 部

上記組成の液を引き上げ法によりガラス板に塗布、10℃で10分間乾燥し、淡青色フィルターを得た。100mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を4時間照射した後の染料の吸収ピークの残存率は75%と良好であった。

(実施例 5)

第3図は本発明に基づき製造された陰極線管(1)を示す部分切欠側面図である。この陰極線管(1)は内部が排気された気密性のガラス製の外囲器(2)を有する。この外囲器(2)はネック(3)およびこのネック(3)から連続するコーン(4)を有する。さらに、外囲部(2)はコーン(4)とフリットガラスにより封着されるフェースプレート(5)を有する。このフェースプレート(5)の側壁の外囲には防爆のために金属製のテンションバンド(6)が巻回されている。このネック(3)には電子ビームを放射する電子銃(7)が配置さ

8

れている。フェースプレート(5)の内面には電子銃(7)からの電子ビームにより励起されて赤色、緑色、青色に発光するストラップ状の蛍光体層および各蛍光体層の間に配置されたストライプ状の黒色光吸収層よりなる蛍光体スクリーン(8)が設けられている。また、全面に透孔が設けられたシャドウマスク(図示せず)がこの蛍光体スクリーン(8)に近接して配置されている。コーン(4)の外側には蛍光体スクリーン(8)上を走査する様に電子ビームを偏向させる偏向装置(図示せず)が装着される。

ところで、この陰極線管(1)のフェースプレート(5)の外表面は任意の色相を選択でき耐光性に優れた着色フィルター層(9)で覆われており、陰極線管(1)の画像のコントラストが大幅に改善されていると共に着色フィルターの耐光性も改善されている。この着色フィルター層(9)は以下の如く製造される。

まず、実施例1に示す溶液を調整した。この溶液を組立終了後の25インチサイズのカラー陰極線管のフェースプレー前面にスピンコートにより塗布し、乾燥して着色フィルター層を形成した。

以上の実施例では、ローダミンB及びカヤセットブルー K-FL等を使用した。上記染料以外にも、可視域に吸収を有する有機化合物、例えばローダミンBのかわりにアシドロダミンBやカヤノールミーリングレッド6BW(日本化薬株式会社)、オラゾールブルーBLN(チバガイキー)等の染料や、可視域に光吸収をすそを持った近紫外線吸収剤や、近赤外線吸収剤等で着色を行なっても良い。さらにこれらの有機化合物は1種類でなく、多種類を組み合わせても良い。

【発明の効果】

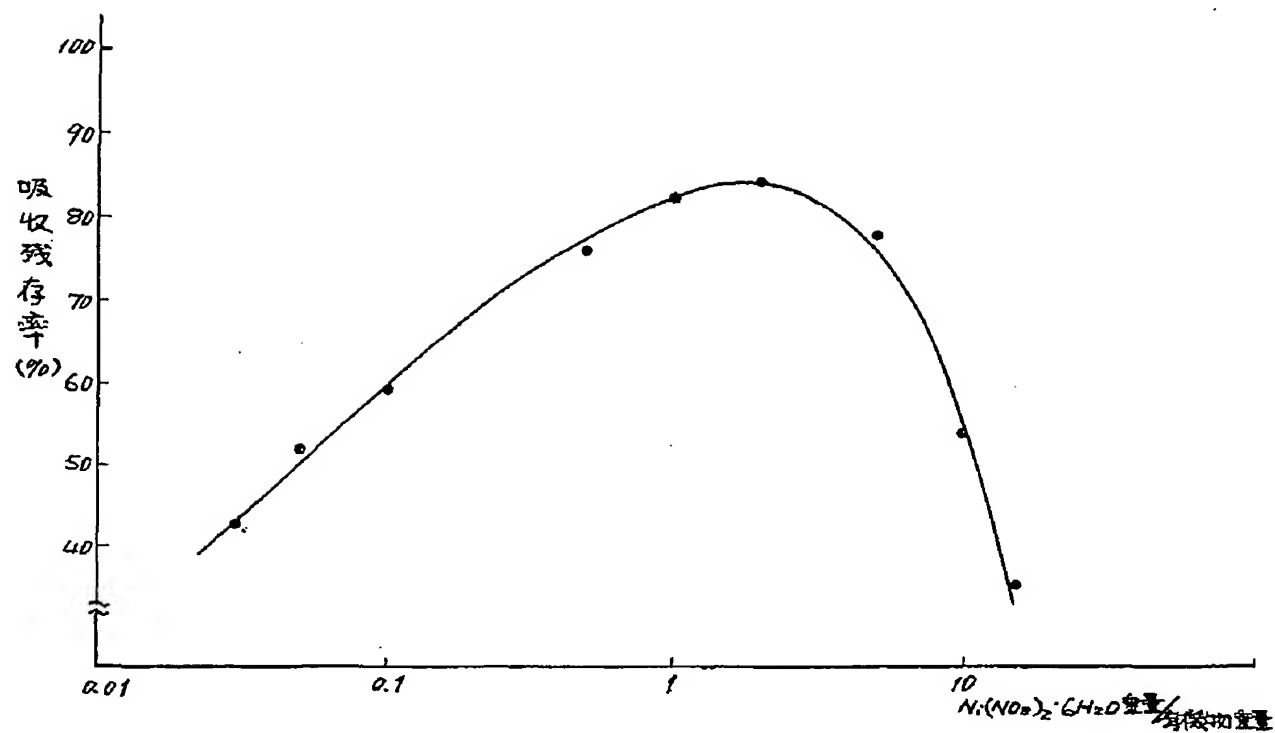
以上の様に本発明によれば、任意の色相を選択でき、耐光性に優れ、且つ形成が容易な無機質基板上に形成される着色フィルター及び陰極線管を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

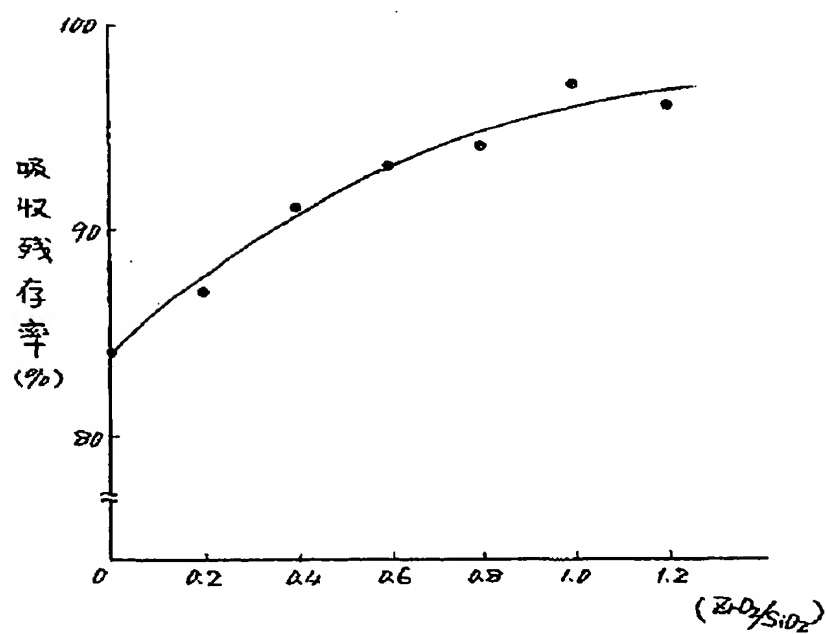
第1図は本発明の一実施例を示す紫外線照射後の染料の吸収ピークの吸収残存率とNi化合物添加量の関係を示すグラフ、第2図は紫外線照射後の染料の吸収ピークの吸収残存率と $\text{ZrO}_2$ の含有量の関係を示すグラフ、第3図は本発明の一実施例を示す陰極線管の一部切欠断面図である。

40

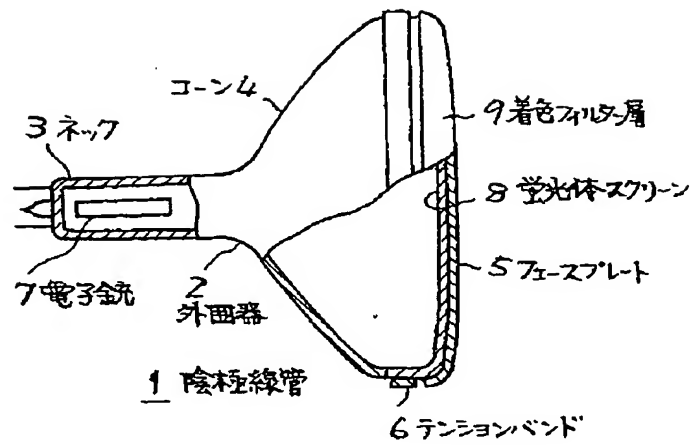
【第 1 図】



【第 2 図】



【第 3 図】



---

フロントページの続き

(58) 調査した分野 (Int. Cl.<sup>6</sup>, D B 名)

G02B 5/22

H01J 29/89